

季戊四醇三丙烯酸酯改性纯丙乳液的合成和性能研究

李琳琳, 焦利勇, 祁贇鹏

(大连工业大学, 大连 116034)

摘要:以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为主单体,季戊四醇三丙烯酸酯为功能单体,采用间歇乳液聚合法,合成了具有网状交联的新型核-壳结构丙烯酸酯乳液。经 FTIR 分析改性后,乳液在 3442 cm^{-1} 处出现—OH 吸收振动峰, 1735 cm^{-1} 处 C=O 吸收峰加强。TEM 图片表明,改性后乳液粒子呈核-壳结构形态;改性后乳液膜的耐水性和力学性能有较大改善,吸水率降低了 21.7%,抗张强度由 0.25 MPa 增加至 0.46 MPa,断裂伸长率增加了 35.8%;耐热性也有较大提高,改性后聚合物 5%、30% 和 50% 的热失重温度分别提高了 35、53、88 °C。

关键词:季戊四醇三丙烯酸酯;纯丙乳液;合成;改性

中图分类号:TS802.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3563(2013)09-0099-04

Synthesis and Properties of Polyacrylate Emulsion Modified by Pentaerythritol Triacrylate

Li Lin-lin, JIAO Li-yong, QI Yun-peng

(Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: A cross-linking core-shell structured polyacrylate latex polymer was synthesized by batch seeded emulsion polymerization with methyl methacrylate and butyl acrylate as main monomers, and pentaerythritol triacrylate as a cross-linking agent. FTIR results showed the absorption peak at 3442 cm^{-1} was attributed to —OH from pentaerythritol triacrylate, and a absorption peak of C=O at 1735 cm^{-1} was obviously enhanced in the modified polymer. TEM photographs indicated that the modified latex particles possess regular core-shell structure. There are great improvements in water resistance, mechanical property and thermal property of the modified latex film. Compared to the film of the unmodified polyacrylate latex, water absorption capacity of modified latex film declines 21.7%, tensile strength at break increases from 0.25 MPa to 0.46 MPa, and elongation at break increase 35.8%; 5%, 30% and 50% weight loss temperature of modified latex increase 35 °C, 53 °C and 88 °C respectively.

Key words: pentaerythritol triacrylate; polyacrylate emulsion; synthesis; modification

季戊四醇三丙烯酸酯是一种具有三官能度多分支结构的不饱和单体,由于这种分支结构的存在,与其他高分子物质共聚后,可改变原有聚合物的分子结构,改善聚合物性质,也能有效降低产物的凝胶量。在辐射固化领域中,其作为多官能团活性稀释剂和辐射交联增感剂,已得到广泛应用^[1-3]。

纯丙乳液是甲基丙烯酸酯类、丙烯酸酯类、丙烯酸三元共聚乳液的简称^[4]。主要应用于建筑涂料、防水涂料、上光涂料、油墨等。然而其耐水性、耐热性、机械性能等性能不佳,仍需要进一步改善。目前,国

内外对纯丙乳液的研究多集中于合成方法的改进和功能单体的选用^[5]。改性研究多采取选用不同的功能单体,通过共混或共聚的方法来改善乳液或乳胶膜的性能。

实验以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯为主单体,选择季戊四醇三丙烯酸酯作为功能单体,利用其多官能度与其他不饱和物质进行反应的特性,改善原有聚合物的分子结构,从而改进乳液的耐水性、耐热性、力学等性能,使其能更广泛地应用于水性上光涂料、水性油墨等领域。

收稿日期: 2013-01-09

作者简介: 李琳琳(1987-),女,黑龙江人,大连工业大学硕士研究生,主攻水性上光涂料。

通讯作者: 焦利勇(1973-),女,黑龙江人,大连工业大学副教授,主要研究方向为印刷新材料的研发、印刷材料及适性的研究。

1 实验

1.1 材料

十二烷基硫酸钠(SDS,天津市天河化学试剂厂)、OP-10(天津市科密欧化学试剂有限公司)、甲基丙烯酸甲酯(MMA,天津市科密欧化学试剂有限公司)、丙烯酸丁酯(BA,天津市科密欧化学试剂有限公司)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA,沙多玛公司)、苯乙烯(St,天津市科密欧化学试剂有限公司)过硫酸钾(KPS,天津市科密欧化学试剂开发中心)、磷钨酸(天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 乳液合成工艺

实验采用预乳化和间歇乳液聚合相结合的方法。具体合成工艺如下:种子乳液聚合:称取 SDS 0.2 g, OP-10 0.4 g 复合乳化剂和 KPS 0.075 g,溶于 10 mL 去离子水中,置于三口烧瓶中,充分搅拌溶解,水温控制在 45 ℃;再称取 MMA 9 g 及 BA 5.5 g,放入三口烧瓶中,搅拌,升温至 70 ℃,反应至有蓝色荧光,滴加 MMA 9 g 及 BA 5.5 g 的混合单体和用 45 mL 去离子水溶解的 KPS 0.075 g,待此部分混合单体滴加完全后,滴加用 1 g St 溶解的 1.35 g PETA,控制滴加速度,使整个滴加过程在 1.5~2 h 完成。

壳预乳化:用 5 mL 去离子水溶解 SDS 0.4 g 和 OP-10 0.8 g,将其与 29 g MMA 及 31 g BA 混合单体一起置于三口烧瓶中,室温搅拌 45 min。

乳液聚合:将预乳化好的壳乳液,一次性倒入反应完成的核乳液中,滴加用 50 mL 去离子水溶解的 0.3 g KPS,控制滴加速度,使其在 1.5~2 h 滴加完毕。纯丙乳液制备方法同上,只是在种子乳液聚合中不添加 PETA。

2 检测方法

2.1 红外光谱测试(FTIR)

采用 Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪(美国铂金埃默默公司),对改性前后乳液及季戊四醇三丙烯酸酯进行红外分析。乳液采用薄膜进行测试,季戊四醇三丙烯酸酯采用溴化钾压片法进行测试^[6]。测试范围 4000~500 cm^{-1} 。

2.2 透射电镜(TEM)

采用 JEOL2100F 型透射电镜进行测试。取定量

乳液用蒸馏水稀释 5~10 倍,用吸管吸取少许,滴加到用特定膜覆盖的铜网上;待液滴将干时,再滴上 pH=6.0 的 3% 磷钨酸(PTA)溶液进行染色,一定时间后,用滤纸吸去多余染液,经自然干燥后,测试^[7]。

2.3 热重分析(TGA)

采用 NETZSCH TG 209 热重分析仪进行测试。测试过程中的加热速度为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,流动介质为 N_2 ,温度范围为室温~600 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 接触角测试

采用 JC2000A 型接触角界面张力测试仪进行测试。将制备好的乳液均匀涂布于载玻片上,自然干燥成膜,在涂层表面滴一滴水滴,测试水在膜层表面形成的接触角。

2.5 胶膜吸水率测定

根据 GB/T 1733—93:将乳液置于蒸发皿中,自然干燥成膜,测得干燥后质量为 m_1 ,完全浸泡于去离子水中,室温放置 48 h 取出,用滤纸吸去膜表面水分,测试其质量 m_2 ,则膜的吸水率为:

$$\text{吸水率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中: m_1 为浸水前膜层的质量; m_2 为浸水后膜层的质量。

2.6 力学性能测试

根据 GB/T 13022—1991,使用 WD-5D 电子式万能试验机(长春市第二试验机有限责任公司)里的拉伸试验,拉伸速度为 10 mm/min ,测试样品的最大载荷与位移的关系,样品为乳液干燥后胶膜,样品尺寸为 70 $\text{mm} \times 25 \text{ mm}$ 。

$$\text{断裂伸长率} = \frac{L_1}{L_0} \times 100\%$$

式中: L_0 为夹具间距离,实验中为 60 mm ; L_1 为乳胶膜断裂时位移(mm)。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱图

利用红外光谱分别对改性前后的乳液和功能单体进行红外测试,测试结果见图 1。

图 1 为改性前后纯丙乳液和 PETA 的红外光谱图。由图 1b 可以看出,在 3442 cm^{-1} 处出现—OH 吸收振动峰,而在图 1a 改性前纯丙乳液中的对应位置没有出现此峰,可知改性后功能单体 PETA 存在于改

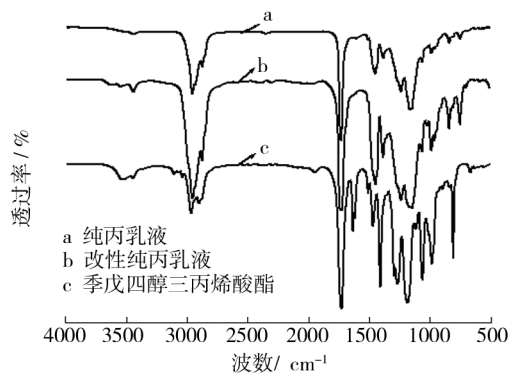


图1 不同样品的 FTIR

Fig. 1 FTIR of different samples

性后聚合物乳液中;图 1b 中 1735 cm^{-1} 处存在 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,在 1148 cm^{-1} 处还出现了 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 对称伸缩振动峰,并且 2 种峰的吸收强度明显强于图 1a 中相应位置的吸收峰,也是由于 PETA 的加入,使得聚合物中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的含量有所增加,从而导致吸收强度增强。在图 1a 和 b 中, 1600 cm^{-1} 附近没有出现明显吸收峰,表明 $\text{C}=\text{C}$ 键基本不存在,说明加入的单体已经基本参与到聚合。

3.2 透射电镜(TEM)

利用透射电镜分别对改性前后的乳液进行观察,测试结果见图 2。

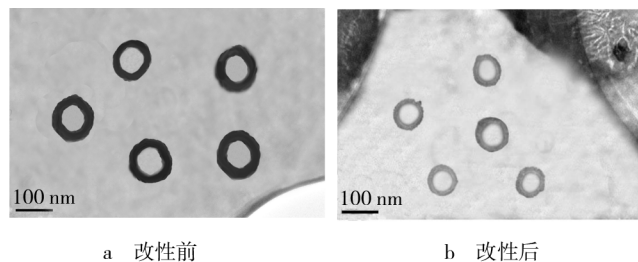


图2 不同样品的透射电镜图

Fig. 2 TEM images of different samples

由图 2 可以看出,改性前后乳液粒子均呈现明显的核-壳结构,颜色较浅部分为未被染色的核部分,颜色较深部分为经过染色的壳部分。乳液粒子形态都呈规则球形。从图 2 还可看出,改性后乳液粒子的平均粒径为 100 nm ,较改性前有所减小,这也说明改性后乳胶粒核层存在的网状交联结构,对粒子的溶胀产生了一定的抑制。

3.3 耐热性测试

利用热重分析分别对改性前后的乳胶膜进行耐热性分析,测试结果见图 3。

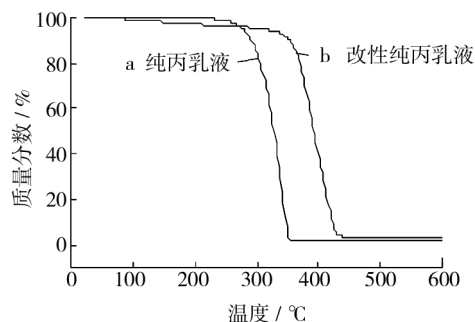


图3 不同样品的 TGA

Fig. 3 TGA of different samples

由图 3 可见,改性前纯丙聚合物的 5%, 30%, 50% 的热失重温度分别为 $275, 312, 327\text{ }^{\circ}\text{C}$,改性后聚合物的 5%, 30%, 50% 的热失重温度分别为 $310, 365, 390\text{ }^{\circ}\text{C}$,较改性前聚合物的热性能有明显提高,分析原因主要是加入功能单体后,聚合物中形成了键能较大的交联结构,交联结构受热分解时,需要克服较大的键能而使得聚合物分解温度升高,从而改善了聚合物的耐热性能^[8-9]。

3.4 耐水性测试

分别利用接触角测试和乳胶膜吸水率 2 项检测测试样品的耐水性,测试结果见表 1。

表1 样品的耐水性能和力学性能

Tab. 1 The water resistance and mechanic properties of different samples

样品	耐水性能		力学性能	
	接触角 /($^{\circ}$)	吸水率 / %	抗张强度 /MPa	断裂伸长 率/ %
纯丙乳液	79.6	27.3	0.25	63.0
改性纯丙乳液	93.3	5.6	0.46	98.8

从表 1 接触角测试结果可以看出,纯丙乳液乳胶膜水接触角小于 90° ,而改性纯丙乳液的接触角大于 90° ,按照润湿原理,当接触角 $\geq 90^{\circ}$ 时,体现为不润湿性,也说明改性后乳液的乳胶膜吸水率明显下降。分析原因是由于功能单体的加入,使得产物的交联度增加,分子间的作用更强,从而使膜层致密,导致其耐水性有明显提高。

3.5 力学性能测试

由表 1 力学性能测试结果可以看出,改性后纯丙乳液乳胶膜的抗张强度和断裂伸长率分别为 0.46 MPa 和 98.8% ,较改性前增大了 0.20 MPa 和 35.8% ,说明改性后乳胶膜的力学性能明显提高。其主要是使用了

多官能度功能单体,使聚合物的交联度在反应过程中有明显的提高,并且分子结构由线性变为网状。

4 结论

1) 采用 FTIR 分析对改性前后纯丙乳液的分子结构进行了表征,结果表明,功能单体参与了聚合反应。通过 TEM 结果可知,改性后乳液粒子的核-壳结构明显,粒径略有减小,粒子呈规则球形。

2) 通过耐水性测试、耐热性测试和力学性能测试,结果表明 PETA 改性后纯丙乳液膜的耐水性、耐热性和力学性能均有显著的提高,更有利于其在水性油墨及上光涂料等领域的应用。

参考文献:

- [1] BANIK I, DUTTA S K, CHAKI T K, et al. Electron Beam Induced Structural Modification of a Fluorocarbon Elastomer in the Presence of Polyfunctional Monomers [J]. *Polymer*, 1999, 40: 447-458.
- [2] KADER M A, BHOWMICK A K. Thermal Aging, Degradation and Swelling of Acrylate Rubber, Fluororubber and Their Blends Containing Polyfunctional Acrylates [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 283-295.
- [3] YOSHII F, SUHARTINI M, NAGASAWA N, et al. Modification of Biodegradable Polymers by Radiation Crosslinking Technique with Polyfunctional Monomers [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 208: 370-373.
- [4] 陈立军, 张心亚, 黄洪, 等. 纯丙乳液研究进展 [J]. *中国胶粘剂*, 2005, 14(9): 34-38.
CHEN Li-jun, ZHANG Xin-ya, HUANG Hong, et al. Research Progress of Pure Acrylic Emulsion [J]. *China Adhe-*

sives, 2005, 14(9): 34-38.

- [5] 张宇. 丙烯酸酯核壳乳液的合成及性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2011.
ZHANG Yu. Study on Synthesis and Properties of Acrylic Emulsion with Core-shell Structure [D]. Xi'an: Chang'an University, 2011.
- [6] 冀晓敏, 焦利勇, 柳雅君, 等. 水性 UV 固化涂料用多羟甲基苯酚丙烯酸酯的合成 [J]. *包装工程*, 2012, 33(9): 62-65
JI Xiao-min, JIAO Li-yong, LIU Ya-jun, et al. Synthesis of Multi-hydroxymethyl-phenol Acrylate for Waterborne UV Curing Coating [J]. *Packaging Engineering*, 2012, 33(9): 62-65.
- [7] 张庆轩, 杨普江, 刘金河, 等. 有机硅-丙烯酸酯聚合物乳液合成及粒径分析 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22: 431-435.
ZHANG Qing-xuan, YANG Pu-jiang, LIU Jin-he, et al. Preparation and Particle Size Analysis of Organosilicon Modified Acrylate Polymer Latex [J]. *Chemical Research and Application*, 2010, 22: 431-435.
- [8] 全凤玉, 夏延致, 纪全, 陈丽丽. 聚乙烯醇/二氧化硅互穿网络膜的研究 [J]. *精细化工*, 2008, 25(10): 937-910.
QUAN Feng-yu, XIA Yan-zhi, JI Quan, et al. Study of Novel PVA/SiO₂ Interpenetrating Polymer Network Membranes [J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(10): 937-910.
- [9] 骆小伟, 李国明, 高回春, 等. 聚丙烯酸酯与不饱和聚酯互穿网络聚合物的合成-热固性聚丙烯酸酯树脂的合成与表征 [J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2009(3): 84-87.
LUO Xiao-wei, LI Guo-ming, GAO Hui-chun, et al. Synthesis and Characterization of Crosslinking Acrylate Copolymers [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2009(3): 84-87.

(上接第 39 页)

- [10] 卢富德, 陶伟明, 高德. 串联缓冲结构压缩响应虚拟质量分析 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2012, 46(8): 1431-1436.
LU Fu-de, TAO Wei-ming, GAO De. Compression Response of Series Cushioning Structures by a Virtual Mass Method [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2012, 46(8): 1431-1436.
- [11] ROUILLARD V, SEK M. Behaviour of Multi-layered Corrugated Paperboard Cushioning Systems under Impact Loads [J]. *Strain*, 2007, 43(4): 345-347.

- [12] SEK M, ROUILLARD V, TARASH H, et al. Enhancement of Cushioning Performance with Paperboard Crumple Inserts [J]. *Packaging Technology and Science*, 2005, 18(5): 273-278.
- [13] 黄蜜, 吴淑芳, 杜启祥. EBE 瓦楞纸板缓冲曲线研究 [J]. *包装工程*, 2011, 32(13): 28-31.
HUANG Mi, WU Shu-fang, DU Qi-xiang. Cushion Curve Study of Corrugated Paperboard with EBE-flute [J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(13): 28-31.